



# 135570

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09J 111/00, 201/00, 1/00</b>	<b>A2</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/06897</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. März 1996 (07.03.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/03331</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>22. August 1995 (22.08.95)</b>  (30) Prioritätsdaten: <b>P 44 30 875.2</b> <b>31. August 1994 (31.08.94)</b> <b>DE</b>  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</b>  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>BÖGE, Kai [DE/DE]; Elisabethstrasse 76, D-40217 Düsseldorf (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). FIES, Matthias [DE/DE]; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). SCHIEFERSTEIN, Ludwig [DE/DE]; Damaschkestrasse 8a, D-40882 Ratingen (DE).</b>	(81) Bestimmungsstaaten: <b>CA, CN, JP, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: <b>PHYSICALLY AND/OR CHEMICALLY SETTING BINDERS</b>		
(54) Bezeichnung: <b>PHYSIKALISCH UND/ODER CHEMISCH ABBINDENDE BINDEMittel</b>		
(57) Abstract  Physically and/or chemically setting binders are modified by fats, in particular esters of fatty acids or fatty alcohols, specially triglycerides of higher fatty acids, preferably natural fats and oils. They may be added in high concentrations to the binders, in particular synthetic polymers such as homo- and co-polyvinylacetate, without neutralising their binding properties. Their admixture improves wetting properties, water resistance and above all hardness. In particular dispersion glues, hot-melt-type glues and glue sticks may be improved with these binders.		
(57) Zusammenfassung  Es werden physikalisch und/oder chemisch abbindende Bindemittel beschrieben, die durch Fettstoffe modifiziert wurden. Als Fettstoffe kommen besonders in Frage: Ester von Fettsäuren oder Fenalkoholen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren, vorzugsweise natürliche Fette und Öle. Sie können den Bindemitteln - insbesondere synthetischen Polymeren wie Homo- und Co-Polyvinylacetat - in hohen Konzentrationen zugesetzt werden, ohne daß dadurch die Bindungseigenschaften unbrauchbar werden. Ihr Zusatz ist aber vorteilhaft bezüglich der Benetzungseigenschaften, der Wasserfestigkeit und vor allem der Härte. Auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel können vor allem Dispersions-Klebstoffe, Schmelzklebstoffe und Klebestifte verbessert werden.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Physicalisch und/oder chemisch  
Abbindende Bindemittel

Die Erfindung betrifft Bindemittel, deren Herstellung und Verwendung zum Kleben, Beschichten und Dichten.

Unter Bindemittel sollen solche Stoffe verstanden werden, die gleiche oder verschiedenartige Substrate verbinden oder selbst darauf fest haften können. Sie basieren in der Regel auf Stoffen, insbesondere Polymeren, die chemisch oder physikalisch abbinden. Die physikalische Abbindung besteht in einer Erstarrung aus der Schmelze oder in der Trocknung einer wäßrigen oder organischen Lösung bzw. Dispersion. Die Stoffe bzw. Polymeren werden in der Regel durch Zusätze so modifiziert, daß sie zum Kleben, klebenden Dichten und Beschichten besser geeignet sind. Derartige Zusätze sind z.B. Harze, Weichmacher, Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Beschleuniger, Stabilisatoren und Dispergiermittel. Auf derartig modifizierten Bindemitteln basieren also die Klebstoffe, die Dichtungsmassen und die Beschichtungsmittel.

Weichmacher werden zugesetzt, um bei Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsmitteln das Formveränderungsvermögen zu verbessern bzw. die Härte zu verringern. Es handelt sich dabei um flüssige oder feste, in der Regel indifferente organische Substanzen mit geringem Dampfdruck. Nach dem allgemeinen Fachwissen (siehe Habenicht, Gerd: "Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen", 2. Auflage, 1990, Seite 100) liegt der Nachteil weichmacherhaltiger Klebschichten in den verschlechterten Alterungs- und

Haftungseigenschaften, weiterhin in den reduzierten Klebschicht-Festigkeiten, deren Kriechneigung und deren Auswanderungstendenz. Es bedarf daher einer wohl abgewogenen Prüfung der Prioritäten zwischen Verformungsfähigkeit auf der einen Seite und Festigkeit auf der anderen Seite. In "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie" wird unter dem Stichwort "Weichmacher" auch die Anwendung von Weichmachern beschrieben (siehe Seiten 371 bis 377, Band 24, 4. Auflage, 1983). Demnach ist für Klebstoffe auf der Basis von Polyvinylacetat Dibutylphthalat, eventuell zusammen mit Trikresylphosphat, der beliebteste Weichmacher. Die Verträglichkeit der Phthalsäureester mit Polyvinylacetat hört beim Diamylphthalat auf. Dioctylphthalat ist für das Polymerisat ungeeignet. Für pulverförmige Schmelzkleber steht Dicyclohexylphthalat zur Verfügung. Es werden 25 bis 30 % Weichmacher dem Polyvinylacetat zugesetzt. Die sogenannten Alleskleber enthalten maximal 10 % Weichmacher, auf das Bindemittel berechnet; viele Erzeugnisse dieser Art sind sogar weichmacherfrei. Aus hochmolekularem Polyvinylchlorid hergestellten Klebstoffe werden nur dann Weichmacher wie z.B. Dioctylphthalat in kleinen Mengen zugesetzt, wenn sie zum Verkleben von Weichfolien bestimmt sind. Für Polyvinylacetat-Lacke sind Dibutylphthalat und Trikresylphosphat allein oder in Mischung die wichtigsten Weichmacher. Auch Adipinsäureester, außer den Polymer-Weichmachern sind geeignet, während Ester höherer Fettsäuren und Ricinusöl nicht brauchbar sind (siehe Seite 376, linke Spalte).

Der Weichmacher kann auch in das Polymer eingebaut sein (innerer Weichmacher). Dazu werden geeignete Comonomere eingesetzt, im Falle von Vinylacetat z.B. Vinylaurat, Vinylstearat oder Dioctylmaleinat. Hierbei ist eine Wanderung des Weichmachers ausgeschlossen. Das Herstellungsverfahren ist aber sehr aufwendig, da zunächst die Comonomeren hergestellt werden müssen und die Art und Konzentration des Comonomeren für jeden Anwendungszweck unterschiedlich ist.

In der älteren deutschen Anmeldung DE 43 24 474 wird eine Polyvinylacetat-Dispersion zur Sand- bzw. Erdwall-Befestigung beschrieben. Sie enthält als Weichmacher naturbasierte Triester des Glycerins von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Molekül, Zitronensäuretriester mit aliphatischen Monoalkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen sowie epoxidiertes Rüböl oder epoxidiertes Sojaöl in einer Menge von etwa 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf eine ca. 50 gew.-%ige wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion. Der Inhalt dieser Lehre soll vom Schutz ausgenommen werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht darin, Bindemittel weichzumachen bzw. zu elastifizieren und dennoch die üblichen Nachteile nicht zu erhalten, insbesondere die Haftung nicht auf unakzeptable Werte zu verringern.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in dem Zusatz von Fettstoffen. Daß dabei die Festigkeit kaum verändert wird, ist als überraschend anzusehen, angesichts der ständigen Forderung (siehe Klebstoff-Tuben), die Substratoberflächen zu trocknen und fettfrei zu machen, um eine gute Haftung zu erzielen. Die Überraschung ist deswegen besonders groß, weil der Gehalt an Fettstoffen nicht nur wenige Prozent, sondern im allgemeinen 0,5 bis 60 und zweckmäßigerweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel betragen kann. Die Zugscherfestigkeit von Klebstoffen beträgt dann immer noch  $> 1$ , vorzugsweise  $> 2$ , insbesondere  $> 4 \text{ N/mm}^2$  für Buchenholz.

Unter Fettstoffen sind Fettsäuren, Fettalkohole und deren Derivate zu verstehen. Vorzugsweise werden Fettstoffe mit einer Molmasse  $> 300$  bzw. oligomerisierte Fettstoffe mit einer Molmasse  $> 1000$  eingesetzt. Sie sind lipophil.

Unter "Fettsäuren" werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen ( $\text{-COOH}$ ) enthalten, vorzugsweise eine. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Alkyl-Resten mit mehr als 8 C-Atomen verbunden sein. Sie können weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Urethan-, Hydroxy- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Isopalmitin-, Arachin-, Behen-, Cerotin- und Melissin-Säuren sowie die ein- oder mehrfach ungesättigten Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eurca-, Linol-, Linolen, Gadoleinsäure sowie durch Oligomerisierung erhaltene Fettsäuren, z.B. Dimerfettsäuren. Neben der in der Natur vorkommenden Ricinolsäure mit dem Derivat 12-Hydroxystearinsäure können auch Polyhydroxyfettsäuren eingesetzt werden. Diese können z.B. dadurch hergestellt werden, daß ungesättigte Fettsäuren epoxidiert und mit H-aktiven Verbindungen, z.B. Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen ringgeöffnet werden. Die Carbonsäuren können auch durch chemische Modifikation von Fetten und Ölen hergestellt werden. Die Fette oder Öle bzw. daraus hergestellte Derivate können sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs sein oder gegebenenfalls gezielt auf petrochemischem Weg synthetisiert werden.

Als Carbonsäuren kommen auch Derivate aller Öl- und Fett-basierten Rohstoffe in Frage, die z.B. durch En-Reaktionen, Umesterungen, Kondensationsreaktionen, Pfropfung (z.B. mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure usw.) und z.B. Epoxidierungen mit anschließender Ringöffnung zugänglich sind. Derartige fettchemische Grundreaktionen lassen sich bevorzugt an Fetten und Ölen mit Doppelbindungen und/oder OH-Gruppen durchführen, z.B. an Fetten und Ölen von Raps (neu), Sonnenblumen, Soja, Lein, Kokosnüssen, Ölpalmen, Ölpalmkernen und Ölbäumen. Bevorzugte Fette und Öle sind z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure,

1 % Heptadecansäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>16</sub>, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren mit > C<sub>18</sub> Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmittinsäure.

En-Reaktionen werden bei erhöhter Temperatur mit z.B. Säureanhydriden an ungesättigten Fetten und Ölen durchgeführt. Epoxidierungen von Doppelbindungen und anschließende Ringöffnung mit z.B. Aminen, Aminoalkoholen, Alkoholen, Diolen, Polyolen, Hydroxycarbonsäuren oder Polycarbonsäuren ermöglichen z.B. den Zugang zu den benötigten Fett- und Öl-basierten Ausgangsrohstoffen mit Säure- oder Säureanhydridgruppen. Auch die Fettsäuren als Spaltprodukte der Fette und Öle mit ungesättigten Gruppen oder OH-Funktionen können für derartige Reaktionen herangezogen werden. Weitere Reaktionen wie z.B. simultane oder nachträgliche Kondensations- oder Umesterungsreaktionen können zu einem Molekulargewichtaufbau der COOH-terminierten Fett- und Öl-basierten Bausteine führen. Der Oligomerisationsgrad bzw. das Molekulargewicht und die Art der Ausgangsrohstoffe sollten nach dem Fachmann allgemein bekannten Gesichtspunkten so gewählt werden, daß das resultierende Oligomere gut verarbeitbar sind.

Als Derivate der obengenannten Fettsäuren können Ester oder Partialester mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Unter "Alkoholen" sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Es kommen sowohl 1- als 2- oder höherwertige Alkohole in Frage. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3,

Hexamethyldiol, Octamethyldiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, Guerbetalkohol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, die reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren sowie höheren Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenglykole. Monophenylglykol oder von Kollophoniumharzen abgeleitete Alkohole wie Abietylalkohol können ebenfalls für die Veresterung verwendet werden. Anstelle der Alkohole können auch OH-haltige tertiäre Amine verwendet werden.

Die Veresterung mit Alkoholen kann auch unter Zusatz von anderen Polycarbonsäuren zur Oligomerisierung durchgeführt werden. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure. Bevorzugt wird Adipinsäure verwendet.

Als Derivate können auch Amide der obengenannten Fettsäuren verwendet werden. Diese können durch Umsetzung mit primären und sekundären Aminen oder Polyaminen erhalten werden, z.B. mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Ammoniak etc..

Unter "Fettalkoholen" werden Verbindungen verstanden, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Die Hydroxylgruppen können mit gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Alkylresten mit mehr als 8 C-Atomen verbunden sein. Sie können weitere Gruppen enthalten, z.B. Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Harnstoff- und Urethan-Gruppen. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Fettalkohole sind: Ricinoleyl-, Erucaalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Pelargoanalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Erucylalkohol,



Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol.

Als Derivate der Fettalkohole können symmetrische und unsymmetrische Ether und Ester mit verschiedenen Mono- und Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Unter Monocarbonsäuren versteht man Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Behen-, Lignocerin-, Cerotin- und Melissinsäure. Polycarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Gleichzeitig können als Carbonsäure auch die oben beschriebenen Fettsäuren eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Ester des Glycerins mit Fettsäuren und ihre über Epoxidation zugänglichen Derivate verwendet. Als Beispiel für derartige Derivate seien genannt: Epoxystearinsäuremethylester, Epoxystearinsäuren, -2-Ethyl-hexylester. Von den Glyceriden werden die Triglyceride bevorzugt, z.B. Sojaölepoxid, Leinölepoxid, Rübölepoxid, epoxidiertes Sonnenblumenöl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können mit Nucleophilen ringgeöffnete epoxidierte Triglyceride ungesättigter Fettsäuren eingesetzt werden. Unter Nucleophilen sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan oder Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Dimerfettsäure, Maleinsäure, Phthalsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren mit 6 bis 36 C-Atomen zu verstehen.

Die Fettalkohole können auch verethert sein, insbesondere mit gleichen oder anderen Fettalkoholen, aber auch mit anderen mehrwertigen Alkoholen, z.B. Alkylpolyglykoside.

Zweckmäßigerweise werden jedoch Fette und Öle (Triglyceride) in nativer Form eingesetzt. Unter Umständen können sie auch nach thermischer und/oder oxidativer Behandlung verwendet werden. Es ist auch möglich, die über Epoxidation oder über die Addition von Maleinsäureanhydrid

zugänglichen-Derivate einzusetzen. Konkrete Beispiele sind: Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Ricinusöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Standöle, geblasene Öle, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Leinöl, Rapsöl, Kokosöl, Palmkernöl und Talge, wenn der Fettstoff dem fettigen Polymer zugesetzt wird, und größer als 100, wenn er bei einer radikalischen Polymerisation anwesend ist. Diese Fettstoffe eignen sich besonders für Polyvinylester.

Natürlich können auch Gemische obiger Fettstoffe zugesetzt werden.

Im Falle von ungesättigten Fettstoffen ist es zweckmäßig, Sikkative in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Fettstoff zuzusetzen. Konkrete Beispiele sind Naphthenate, Octoate, Linoleat oder Resinate von Co, Mn, Pb oder deren Mischungen.

Bei den "Bindemitteln" handelt es sich um die üblichen anorganischen oder organischen Stoffe, insbesondere um natürliche oder synthetische Polymere.

Als anorganische Bindemittel kommen z.B. in Frage: Wasserglas, Zement, Gips, Anhydrit, Magnesia oder Kalk. Diese Bindemittel zeichnen sich durch eine besonders hohe Härte und oftmals durch eine nicht ausreichende Wasserfestigkeit aus. Hier kann es von besonderem Vorteil sein, vor oder während der Aushärtungsphase erfindungsgemäß die Fettstoffe hinzuzufügen, um die Elastizität und die Wasserfestigkeit zu verbessern.

Als natürliche Polymere kommen z.B. in Frage: Stärke, Dextrin, Casein, Glutin und Celluloseether.

Die synthetischen Polymere haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 8 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 800 000 und insbesondere von 30 000 bis 300 000. Die Polymeren können auch noch Monomere in

untergeordneter Menge enthalten, z.B. < 20, insbesondere < als 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere. Sie bilden üblicherweise die Basis für Schmelz-, Plastisol-, Dispersions- und Lösungsmittelklebstoffe. Es handelt sich dabei um folgende Polymere: Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyvinylester, Polystyrol, Polybutadien, Polyamide, Polyester und Polyvinylchlorid. Vorzugsweise sind ausgenommen: Polystyrol und Polycyanoacrylat.

Natürlich sind auch die entsprechenden Copolymerisate brauchbar, z.B. aus Polyvinylester/Ethylen, Polyacrylat/Vinylester. Die bevorzugten Polymeren sind Polyurethane, Polyacrylate mit 1 bis 22, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen in der alkoholischen Komponente und Polyvinylester mit 1 bis 22, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen in dem Säurerest, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylversat, Vinyllaurat, Vinylstearat oder Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt ist Polyvinylacetat. Darunter sind auch seine Copolymerisate zu verstehen, insbesondere mit Ethylen, Acrylaten, Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinaten, insbesondere mit bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, Vinylchlorid und Crotonsäure. Konkrete Comonomere des Vinylacetats sind: Dibutyl- und Diethylmaleat, Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat. Typische Terpolymere werden aus Vinylacetat und Butylacrylat/N-hydroxyethyl-acrylamid, Ethylen/Vinylchlorid, Vinyllaurat/Vinylchlorid und Ethylen/Acrylamid erhalten. Die Acetatgruppen können auch teilweise verseift sein.

Die Menge der Comonomeren z.B. im PVAC kann 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere ausmachen.

Die Polymerisation von Vinylestern ist bekannt und wird zum Beispiel in der Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hrsg. Mark, Bikales, Overberger, Menges, 2.Ed., 1989, Wiley, New York, Vol. 17, S. 406 - 409,

beschrieben. Sie erfolgt großtechnisch vor allem in Emulsions- oder Suspensionsform.

Die obengenannten physikalisch abbindenden Polymeren können auch noch reaktive Gruppen enthalten, die insbesondere mit der Feuchtigkeit, dem Licht oder dem Sauerstoff der Luft reagieren. Konkrete Beispiele sind: Isocyanat- und Silan-Gruppen. Sie sind in einer Konzentration von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymere enthalten.

Neben den physikalisch abbindenden Bindemitteln und den physikalisch/chemisch abbindenden Bindemitteln kommen auch die chemisch abbindenden Polymere in Frage. Es kann sich dabei um Sauerstoff-induzierte Nachpolymerisationen handeln, z.B. bei stark ungesättigten Ölen und Fetten wie Leinöl und Fensterkitt. Eine andere Möglichkeit ist die Feuchtigkeits-induzierte Reaktion von z.B. NCO- bzw. Alkoxysilan-terminierten Polymeren und Polymervorstufen. Schließlich kommen noch eine Reihe von einkomponentigen selbstvernetzenden Systemen in Frage, die nicht mit Wasser oder Sauerstoff abbinden. Beispiele dafür sind die lichtinduzierten Polymerisationen, insbesondere von Acrylaten, die über ionische Reaktionen ablaufende Selbstvernetzung von Dispersionen nach dem Verdampfen des Wassers bzw. des Lösemittels oder die Nachvernetzung aufgrund der Reaktion von Aldehyd- oder Ketogruppen. Bekannt sind z.B. die Vernetzung über mehrwertige Metallionen wie z.B.  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  und  $Mg^{2+}$  bzw. eine Nachvernetzung über Diaziridine oder Aldehyde bei Dispersionen mit Keto-, Aldehyd- oder Hydroxylgruppen.

Das Bindemittel kann bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig, pastös oder fest sein. Insbesondere ist es flüssig, und zwar zweckmäßigerweise eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 35 bis 80, insbesondere 45 bis 75 Gew.-%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels kann sehr flexibel gestaltet werden. So ist es möglich, den Fettstoff vor, bei oder nach der Herstellung des physikalisch abbindenden Polymeren zuzusetzen, wenn er dabei nicht stört. Das könnte z.B. bei Cyanoacrylaten zu erwarten sein.

Die Herstellung der Polymeren, wie z.B. der Polyacrylate, aber insbesondere des Polyvinylacetats, kann nach verschiedenen, in der Polymerchemie bekannten Verfahren erfolgen, z.B. über eine Massepolymerisation, eine Polymerisation in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Toluol, oder aber - bevorzugt - in wäßriger Emulsion oder Suspension nach den an sich bekannten Verfahren der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Bei diesen Verfahren erfolgt die Polymerisation der Monomeren und der Fettstoffe unter Zugabe eines Emulgators oder eines Schutzkolloids in Wasser.

Bevorzugt kann die Polymerisation in Anwesenheit eines Schutzkolloids durchgeführt werden. Als Schutzkolloid kommen hydrophile Polymere wie z.B. Carboxymethylcellulose oder Gummi arabicum in Frage. Besonders bevorzugt kann Polyvinylalkohol verwendet werden. Unter Polyvinylalkohol wird in diesem Sinne auch ein teilweise verseiftes Polyvinylacetat verstanden. Die Menge des Schutzkolloids kann in dem für Suspensionspolymerisationen üblichen Bereich von 0,5 bis 10 Gew.% bezogen auf Monomere liegen. Bevorzugt werden Mengen von 1 bis 3 Gew.% bezogen auf Monomere.

Die Polymerisation kann so durchgeführt werden, daß die Vinylester und gegebenenfalls andere radikalisch polymerisierbare olefinische Monomere mit den Fettstoffen gemischt werden und dieses Gemisch in eine wäßrige Lösung des Schutzkolloids gegeben wird. Diese Zugabe kann vorzugsweise kontinuierlich bei gleichzeitig ablaufender Polymerisation erfolgen, es ist aber auch eine batch-weise Polymerisation der gesamten Monomermenge möglich.

Der Festkörpergehalt der Emulsionen oder Suspensionen des erfindungsgemäßen Bindemittels liegt zwischen 20 und 75 Gew.%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.%.

Als Initiator können organolösliche Initiatoren wie z.B. Benzoylperoxid oder wasserlösliche Initiatoren wie z.B. Wasserstoffperoxid oder die Alkali- oder Ammoniumsalze von Persulfaten verwendet werden. Auch sogenannte Redox-Initiatoren können verwendet werden. Die Menge an Initiator kann im dafür üblichen Bereich von 0,01 bis 1 Gew.% - bezogen auf Monomere - liegen. Bevorzugt werden Mengen von 0,1 bis 0,5 Gew.% verwendet. Die Reaktionstemperaturen können zwischen 20 und 95 °C, die Reaktionszeiten können zwischen 1 und 8 Stunden liegen.

Der Fettstoff kann schon während der Polymerisation zugesetzt werden, zweckmäßigerweise wird er jedoch nach der Polymerisation zugesetzt. Am einfachsten ist es, das erfindungsgemäße Bindemittel durch intensives Mischen des Fettstoffes mit einer Dispersion des Polymeren herzustellen. Dies kann z.B. in Rühraggregaten, hochtourigen Rührern oder in einer Kugelmühle erfolgen. Es ist aber auch möglich, den Fettstoff zunächst unter Zusatz von Dispergiermitteln zu dispergieren und dann die beiden Dispersionen zu mischen. Der Fettstoff kann aber auch dem geschmolzenen physikalisch abbindenden Polymeren, gegebenenfalls in der Wärme zugemischt werden.

Je nach Verwendungszweck können dem Bindemittel noch weitere Zusatzstoffe hinzugefügt werden, z.B. Wachse, Füllstoffe, Pigmente, Dispergatoren, Stabilisatoren, Viskositätsregler, Konservierungsmittel, Lösungsmittel und Harze. Sie sind bekannt, ebenso ihre Zumischung. Die erfindungsgemäßen Fettstoffe können auch gemeinsam mit diesen Zusätzen eingemischt werden. Ein späterer Zusatz ist ebenfalls möglich.

Der erfindungsgemäße Zusatz der Fettstoffe zu den physikalisch abbindenden Polymeren bewirkt ein erhöhtes Formveränderungsvermögen sowie eine verringerte Härte. Überraschenderweise ist auch die Ausschwitzneigung zumindest bis zu Fettzusätzen von 20 Gew.-% sehr niedrig. Darüber hinaus wird auch die Wasserfestigkeit der Verklebungen positiv beeinflusst. Auch die Benetzungseigenschaften der wäßrigen Dispersionsklebstoffe sind günstiger. Dagegen wird die Festigkeit kaum verringert: Bei Holzverklebungen kommt es immer noch zu einem Holzbruch, zumindest teilweise. Das gilt auch für Warmlagerungen über längere Zeit. Auch die Wärmestandfestigkeit ist bemerkenswert hoch. Die Viskosität wird verringert und damit die Verarbeitbarkeit verbessert.

Aufgrund dieser Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Bindemittel als Klebstoffe, klebende Dichtungsmassen und Beschichtungsmassen verwendet werden, insbesondere dann wenn es auf Spitzenwerte bei den Festigkeiten weniger ankommt als auf ein preiswertes Mittel. Insbesondere eignen sie sich für Substrate mit unterschiedlichem elastischem Verhalten oder unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, was in der Regel bei unterschiedlichen Substraten der Fall ist. Als Substrate kommen in Frage: Holz, Pappe, Papier, Wandbeläge wie Tapeten, Kork, Leder, Filz, Textilien, Kunststoffe - insbesondere Bodenbeläge aus PVC, Linoleum und Polyolefinen, sei es in Form von Folien oder textilen Flächengebilden -, mineralische Substrate wie Glas, Quarz, Schlacken, Gestein und Keramik und Metalle.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Dispersions-Klebstoffen, Klebestiften, Plastisolen und Schmelzklebstoffen bzw. von Schmelzdichtstoffen oder pastenförmigen Dichtstoffen wie Fugendichtungsmasse. Auch die Beschichtung von harten Oberflächen sowie von Textilien und Papier ist gut möglich.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel zur Konfektionierung von Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsmassen.

Als Klebstoffe seien konkret genannt: Schmelz-, Lösungsmittel-, Dispersions-, Montage-, Haft- und Kontakt-Klebstoffe sowie Redispersionspulver, Alleskleber und Klebestifte. Zu verkleben sind damit: Papier, Pappe, Holz, Textilien, Wandbeläge, Fliesen, Etiketten, Leder, Gummi, Kunststoffe, Glas, Keramik und Metall. Als Beschichtungen seien genannt: Plastisol, Dispersionsfarbe und Isolierung von Dächern. Die Dichtungsmassen können sowohl im Bau- als auch im Fahrzeugbereich eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Masse kann auch hydraulischen Bindemitteln zugesetzt werden, z.B. Zement oder Gips.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele im einzelnen erläutert:



## Beispiele

### I: Fettstoffe und Polyvinylacetat

#### A: Herstellung von Mischungen mit Polyvinylacetaten

Die Fettzusätze wurden in einen handelsüblichen Holzklebstoff (Ponal<sup>R</sup>, 51 %ige Polyvinylacetatdispersion; HENKEL) unter Zusatz von 50 Gew.% Glaskugeln in einer Schüttelmaschine (Red-Devil) 30 Minuten lang eingearbeitet. Alle prozentualen Angaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent. Die Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen.

#### B: Eigenschaften von Mischungen mit Polyvinylacetaten

##### a) Bestimmung der Zugscherfestigkeit

Zur Bestimmung der Zugscherfestigkeiten (ZSF) wurde der erhaltene Klebstoff mittels eines 1-mm-Zahnspachtels beidseitig auf die schmalen Enden der großen Holzflächen von jeweils sechs dreilagigen 50x80x4-mm-Buchensperrholzplättchen aufgebracht. Jeweils zwei Holzplättchen wurden 2 cm an der Schmalseite überlappend in Kontakt gebracht, mit jeweils vier Wäscheklammern fixiert und nach einer Lagerzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur mit einem Zug von 15 mm/Minute auf einer Zwick-Zerreißmaschine zerissen. Die Zusammensetzung der Klebstoffe und das Ergebnis der Verklebungen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: modifizierte Dispersionsklebstoffe und  
Zugscherfestigkeit von Holzverklebungen

Bsp	Modifizierung mit	ZSF [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchbild
V	-	7,7	Holzbruch
1	10 % Rindertalg	7,2	Holzbruch
2	10 % Sonnenblumenöl	6,7	tw. **) Holzbruch
3	10 % Lackleinöl	6,8	tw. **) Holzbruch
4	30 % Rindertalg	5,6	tw. **) Holzbruch
5	10 % Fritierfett *)	7,3	Holzbruch
6	30 % Fritierfett *)	4,0	Klebstoffbruch

\*) : Das Fritierfett wurde unter der Bezeichnung  
"Fritürenfett, halbflüssig", von der Firma Rau bezogen.  
\*\*): tw. bedeutet teilweise.

Nach einer Warmlagerung von 10 Tagen bei 50 °C wurde nochmals die Zugscherfestigkeit bestimmt.

Tabelle 2: Zugscherfestigkeit nach Warmlagerung

Bsp	Modifizierung mit	ZSF [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchbild
5	10 % Fritierfett	9,9	Holzbruch
6	30 % Fritierfett	6,9	tw. Holzbruch

b) Bestimmung der Wärmestandfestigkeit:

Zur Bestimmung der Wärmestandfestigkeiten wurden gelochte massive 25x100x4mm-Buchenholzplättchen wie vorstehend beschrieben mit einer Überlappungszone von 25x25mm verklebt. Nach 16 h Trockenzeit bei Raumtemperatur wurden die Verklebungen unter einer Belastung mit 1350 g innerhalb von 5 Stunden von 50 auf 200°C erwärmt und zwanzig Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Alle Verklebungen hielten dieser Belastung stand.

c) Ausschwitzneigung bei Papierverklebungen:

Zur Ermittlung der Ausschwitzneigung der zugesetzten Fette wurde ungestrichenes weißes Schreibpapier einseitig mit Klebstoff dünn bestrichen und unter manuellem Glattstreichen gegen eine zweite Lage Papier verklebt.

Das Durchschlagen der im Klebstoff enthaltenen Fette wurde im Gegenlicht immer wieder optisch bis zu einer Gesamtlagerzeit von vier Wochen beurteilt.

Zusatzmengen von bis zu 10 Gew.% Sonnenblumenöl, Fritürenfett, Rindertalg oder Lackleinöl blieben ohne optische Effekte.

Bei Fettzusätzen von 20 Gew. % und mehr trat Fettfleckbildung ein.

Das nach einer Lagerzeit von 16 Stunden jeweils erhaltene Bild änderte sich nicht mehr.

#### d) Bestimmung der Härte

Die Mischung 5 sowie Ponal-Holzklebstoff wurden mittels eines Edelstahlrakels mit einer Spaltbreite von 250  $\mu\text{m}$  auf Glasplatten zu einem Film von ca. 45  $\mu\text{m}$  (bestimmt mit Erichsen Filmdickemeßgerät) ausgezogen.

Nach jeweils 6, 24 und 336 h wurde die Pendelhärte nach König bestimmt. Es zeigt sich, daß durch Fettzusatz nach Trocknung eine anhaltende Verringerung der Härte erreicht wird.

Tabelle 3: Pendelhärte in Abhängigkeit vom Fett-Zusatz

Beispiel	Pendelhärte [sec] nach einer Trockenzeit von		
	6 h	24 h	14 d
1	9,8	7	8,4
5	16	15,4	12,6

A: Zusatz des Fettstoffes zu der Monomeren-Dispersion

## Beispiel 7:

## a) Herstellung einer Polyvinylacetat-Sojaölepoxid-Leinöl-Dispersion

In einem Vierhalskolben mit zwei Tropftrichtern, Rückflußkühler, Rührer und Thermometer wurden 199,7 g Wasser vorgelegt und 17.8 g Mowiol<sup>R</sup> 18/88 (zu 88 mol % verseiftes Polyvinylacetat der Firma Hoechst) bei 80°C darin gelöst. In einem Tropftrichter wurde eine Mischung aus 140 g Vinylacetat, 40 g Lackleinöl und 20 g Sojaölepoxid mit einem Epoxid-Sauerstoff-Gehalt von 6,41 % vorgelegt. In den zweiten Tropftrichter wurde eine Lösung von 0.4 g Ammoniumperoxodisulfat in 30 g Wasser gefüllt. Der Polymerisationsstart erfolgte, indem 11.1 ml der Ammoniumpersulfatlösung in den Kolben abgelassen wurden und mit der kontinuierlichen Dosierung der Vinylacetat-Fettstoff-Mischung begonnen wurde. Die Dosierung wurde so gesteuert, daß die Gesamtmenge in ca. 4 h zudosiert war. Die verbliebene Ammoniumperoxodisulfat-Lösung wurde ebenfalls kontinuierlich über den gleichen Zeitraum zudosiert.

Nachdem sämtliches Vinylacetat-Monomer abreagiert war, wurde die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und abgefüllt. Die Dispersion war über 6 Monate stabil.

Die Filme daraus waren weich und elastisch.

## Überprüfung des freien Fettstoff-Gehalts:

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren waren 16,0 % der eingesetzten Leinöl/Sojaölepoxid-Menge extrahierbar.

## b) Prüfung der Klebkraft:

Auf zwei Buchenholzprüfkörpern wurden 15 mm<sup>2</sup> mit der Dispersion bestrichen und mit einem Rake! gleichmäßig verteilt. Beide Prüfkörper werden mit den bestrichenen Flächen zusammengefügt und mit Klammern fixiert. Nach 7 Tagen Lagerung bei Raumklima wurde die Verklebung mit Hilfe einer Zugprüfmaschine zerrissen.

Bei einer Kraft von 6.000 N/cm<sup>2</sup> zerriß der Prüfkörper unter Holzbruch.

## II: Fettstoff und Polyacrylat

Fettstoffe zeigen auch bei Polyacrylaten hervorragende Weichmacherwirkungen.

### A: Quell-Wirkung

Filme aus Homo-Polybutylacrylat werden 24 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) und bei 60 °C in die Testsubstanzen getaucht. Die Quellung des Homopolymeren wird in Prozent angegeben, wobei 100 % das Ausgangsvolumen darstellt. Die folgenden Ergebnisse zeigen, daß fettchemische Ester ähnliches Quellvermögen besitzen, wie die für Acrylat-Dispersionen empfohlenen Weichmacher a), b) und c):

Bsp.	Testsubstanz	20 °C	60 °C
a)	Paraplex WP 1	120	
b)	Plastilit 3060	113	
c)	Butylbenzylphthalat	100	133
d)	Eurucasäuremethylester	187	
e)	Umsetzungsprodukt von Epoxystearinsäuremethylester mit Glykol (2:1)	100	133
f)	Kokos-2-ethylhexylester	100	147

B: Glasübergangstemperatur (TG)

85 Gew.-Teile einer Dispersion von Homo-Polybutylacrylat werden auf 60 °C erwärmt und mit 15 G w.-Teilen verschiedener Testsubstanzen 30 Minuten gemischt. Die Mischung wird dann auf 20 °C abgekühlt. Aus der Mischung wird nun ein Film bei 40 °C in einem Wärmeschränk hergestellt. Die Glasumwandlungs-Temperatur (TG) des Polymerfilms wurde folgendermaßen bestimmt: Meßzelle DSC 910 mit DuPont 2100, Al-Tiegel mit Deckel, 3 l/h N<sub>2</sub>, 20 K/Min.. Die folgende Ergebnisse zeigen, daß die Glasumwandlungstemperatur durch Fettsäureester zumindest gleich stark herabgesetzt wird wie durch Butylbenzylphthalat:

Bsp.	Testsubstanz	FK	Visk.	TG
0	-	60	100	-41 °C
1	Butylbenzylphthalat	68,7	650	-54 °C
2	Plastilit 3060	Dispersion koaguliert!		
3	Rapsfettsäuremethylester	66,5	370	-62 °C
4	Epoxystearinsäuremethylester	67,8	700	-71 °C

Die Feststoff-Konzentration (FK) wurde folgendermaßen bestimmt: 5 bis 10 g der Probe werden in einer Aluschale 2 Stunden bei 120 bis 130 °C erhitzt. Dann wird zurückgewogen. Die Viskosität (Visk) wurden folgendermaßen bestimmt: Brookfield RVT (20 °C).

### C: Klebetechnische Untersuchungen

Es wurden klebetechnische Untersuchungen - wie in I.B. beschrieben - durchgeführt. Dabei wurden die dortigen Ergebnisse bestätigt. Im einzelnen wurden folgende Werte erhalten:

Bsp.	RK	Dehnung	Schwitzen
	mm	%	
0	40	900	nein
1	22	1558	nein
3	19	1670	nein
4	16	1740	nein

Die Reißdehnung (Dehnung) wurde unter folgenden Bedingungen bestimmt: Instron 4302, automatisches Materialprüfsystem Serie IX, Probenbreite 5 mm, Probendicke 1 mm, Probenlänge 15 mm, Zuggeschwindigkeit 200 mm/Min..

Die Verträglichkeit der Komponenten (Schwitzen) wurde folgendermaßen bestimmt: Die Filme wurden bei 60 °C zwischen Silikonpapier gelagert und nach 3 Wochen bezüglich Verfleckung des Papiers beurteilt.

Die Haftklebrigkeit (RK) wurde folgendermaßen bestimmt: Eine Stahlkugel (Durchmesser 20 mm, Gewicht 32,25 g) rollte eine Rampe (Höhe 26 mm; Laufstrecke 115 mm) auf einen Film der erfindungsgemäßen Zusammensetzung) hinunter. Die auf dem Polymerfilm zurückgelegte Strecke wurde gemessen (Angabe in mm).



### Patentansprüche

1. Bindemittel, die physikalisch und/oder chemisch abbinden, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Fettstoffen.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% an Fettstoffen, bezogen auf das Bindemittel insgesamt.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Ester von Fettsäuren oder Fettalkoholen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren und vorzugsweise natürliche Fette und Öle als Fettstoffe.
4. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem physikalisch und/oder chemisch abbindenden Polymeren mit einem Molekulargewicht von 8 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 800 000 und insbesondere von 30 000 bis 300 000 basiert.
5. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, gekennzeichnet durch ein physikalisch und/oder chemisch abbindendes Polymer, hergestellt durch Polyaddition, Polykondensation oder Polymerisation aus der Gruppe: Polyurethane, Polyamide, Polyester, Poly(meth)acrylate, Polyvinylester und Polyvinylchlorid, vorzugsweise mindestens ein Polymer aus der Gruppe Polyurethane, Poly(meth)acrylate und Polyvinylester und insbesondere Polyvinylacetat, wobei auch die entsprechenden Copolymere, insbesondere die Terpolymere mit einem überwiegenden Anteil des jeweiligen Monomeren gemeint sind.
6. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer chemisch abbindet, z.B. über

Isocyanatgruppen und Doppelbindungen, Hydroxyl-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl-, Alkoxysilan-, Amin-, Epoxid-Gruppen.

7. Bindemittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es auf anorganischen Stoffen basiert wie z.B. Wasserglas, Zement, Gips, Anhydrit, Magnesium-Binder und Kalk.
8. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 20 °C flüssig und insbesondere eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 35 bis 80 und insbesondere 45 bis 75 Gew.-% ist.
9. Herstellung des Bindemittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Fettstoff dem Bindemittel vor, bei oder nach seiner Herstellung zusetzt, insbesondere nach seiner Herstellung.
10. Verwendung der Bindemittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Kleben, Beschichten und Dichten.
11. Verwendung nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch das Kleben, Beschichten und Dichten von Holz, Pappe, Papier, Wandbelägen wie Tapeten, Kork, Leder, Filz, Textilien, Kunststoffe - insbesondere Bodengelägen aus PVC, Linoleum und Polyolefinen, die es in Form von Folien oder textilen Flächengebilden -, mineralischen Substraten wie Glas, Quarz, Schlacken, Gestein und Keramik und Metalle, insbesondere mit unterschiedlichem elastischem Verhalten oder unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Substrate.

### Physically and/or Chemically Setting Binders

This invention relates to binders, to their production and to their use for bonding, coating and sealing.

Binders are understood to be substances which are capable of bonding substrates of the same kind or of different kinds or of adhering firmly to those substrates. They are generally based on substances, more particularly polymers, which set chemically or physically. Physical setting consists in solidification from the melt or in the drying of an aqueous or organic solution or dispersion. The substances or polymers are generally modified by additives in such a way that they are more suitable for bonding, sealing and bonding and coating. Additives of the type in question are, for example, resins, plasticizers, solvents, fillers, pigments, accelerators, stabilizers and dispersants. Accordingly, the adhesives, sealing compounds and coating compositions are based on correspondingly modified binders.

Plasticizers are added to adhesives, sealing compounds and coating compositions to improve their ability to change shape or to reduce their hardness. Plasticizers are liquid or solid, generally inert organic substances of low vapor pressure. According to general expert knowledge (see Harbenicht, Gerd: **"Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen"**, 2nd Addition, 1990, page 100), the disadvantage of plasticizer-containing adhesive layers lies in their diminished ageing and adhesion properties and also in the reduced strength of the adhesive layers and in their tendency to creep and migrate. Accordingly, a balanced assessment has to be made of the priorities between formability on the one hand and strength on the other hand. In **"Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie"**, the use of plasticizers is described under the keyword **"Weichmacher (Plasticizers)"** (see pages 371 to 377, Vol. 24, 4th Edition, 1983). According to this literature reference, the most popular plasticizer for adhesives based on polyvinyl



acetate is dibutyl phthalate optionally in conjunction with tricresyl phosphate. The compatibility of phthalic acid esters with polyvinyl acetate stops at diamyl phthalate. Dioctyl phthalate is unsuitable for the polymer. Dicyclohexyl phthalate is available for powder-form hotmelt adhesives. 25 to 30% of plasticizer is added to the polyvinyl acetate. The so-called multipurpose adhesives contain at most 10% of plasticizer, based on the binder. Many products of this type are even plasticizer-free. Plasticizers such as dioctyl phthalate, for example, are added in small quantities to adhesives produced from high molecular weight polyvinyl chloride only when the adhesives are intended for bonding flexible films. For polyvinyl acetate lacquers, dibutyl phthalate and tricresyl phosphate - either on their own or in admixture - are the most important plasticizers. Apart from the polymer plasticizers, adipic acid esters are also suitable whereas esters of higher fatty acids and castor oil are not (see page 376, left-hand column).

The plasticizer may even be incorporated in the polymer (internal plasticizer). Suitable comonomers are used for this purpose, namely vinyl laurate, vinyl stearate or dioctyl maleate, for example, in the case of vinyl acetate. The plasticizer once incorporated is unable to migrate. However, the production process is extremely complicated because the comonomers have first to be produced, the type and concentration of comonomer being different for each application.

Earlier German patent application **DE 43 24 474** describes a polyvinyl acetate dispersion for securing sand or earth walls. It contains as plasticizer "native" triesters of glycerol of aliphatic monocarboxylic acids containing 2 to 6 carbon atoms in the molecule, citric acid triesters with aliphatic monoalcohols containing 2 to 6 carbon atoms and epoxidized rapeseed oil or epoxidized soybean oil in a quantity of around 1 to 15% by weight, based on an approximately 50% by weight aqueous polyvinyl acetate dispersion. The disclosure of this earlier document is excluded from the statement of claim.

The problem addressed by the present invention was to plasticize or elasticize binders without any of the usual disadvantages and, in particular,



without reducing adhesion to unacceptable levels.

The solution provided by the invention is defined in the claims and consists essentially in the addition of fatty compounds. The fact that strength is hardly affected may be regarded as surprising in view of the constant need (see adhesive tubes) to dry and degrease the substrate surfaces to obtain good adhesion. This is particularly surprising because the content of fatty compounds is not just a few percent, but generally amounts to between 0.5 and 60% by weight, preferably to between 10 and 50% by weight and more preferably to between 15 and 40% by weight, based on the binder. The tensile shear strength of adhesives is still  $> 1$  preferably  $> 2$  and more preferably  $> 4$  N/mm<sup>2</sup> for beechwood.

Fatty compounds are understood to be fatty acids, fatty alcohols and derivatives thereof. Fatty compounds with a molecular weight of  $> 300$  or oligomerized fatty compounds with a molecular weight of  $> 1,000$  are preferably used. They are lipophilic.

"Fatty acids" are understood to be acids containing one or more carboxyl groups (-COOH), preferably one hydroxyl group. The carboxyl groups may be attached to saturated, unsaturated and/or branched alkyl groups containing more than 8 carbon atoms. They may contain other groups, such as ether, ester, halogen, amide, amino, urethane, hydroxy and urea groups. However, carboxylic acids, such as native fatty acids or fatty acid mixtures, dimer fatty acids and trimer fatty acids, are preferred. Specific examples of the carboxylic acids according to the invention are caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, isostearic acid, isopalmitic acid, arachic acid, behenic acid, cerotic acid and melissic acid and the mono- or polyunsaturated acids palmitoleic acid, oleic acid, elaidic acid, petroselinic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, gadoleic acid, and fatty acids obtained by oligomerization, for example dimer fatty acids. Besides the naturally occurring ricinoleic acid with the derivative 12-hydroxystearic acid, polyhydroxy fatty acids may also be used. They may be prepared, for example, by epoxidation of unsaturated fatty acids and ring





opening with H-active compounds, for example alcohols, carboxylic acids, amines. The carboxylic acids may also be prepared by chemical modification of fats and oils. The fats or oils or derivatives produced therefrom may be both of vegetable origin and of animal origin or may optionally be synthesized by petrochemical methods. Other suitable carboxylic acids are derivatives of all oil- and fat-based raw materials which are obtainable, for example, by ene reactions, transesterifications, condensation reactions, grafting (for example with maleic anhydride or acrylic acid etc.) and, for example, epoxidations with subsequent ring opening. Basic oleochemical reactions such as these may advantageously be carried out with fats and oils containing double bonds and/or OH groups, for example fats and oils of rape (new), sunflowers, soya, flax, coconuts, oil palms, oil palm kernels and oil trees. Preferred fats and oils are, for example, beef tallow with a chain distribution of 67% oleic acid, 2% stearic acid, 1% heptadecanoic acid, 10% saturated C<sub>12-16</sub> acids, 12% linoleic acid and 2% saturated > C<sub>18</sub> acids or, for example, the oil of new sunflowers (NSf) consisting of around 80% oleic acid, 5% stearic acid, 8% linoleic acid and around 7% palmitic acid.

Ene reactions are carried out at elevated temperature with, for example, anhydrides on unsaturated fats and oils. Epoxidations of double bonds and subsequent ring opening with, for example, amines, aminoalcohols, alcohols, diols, polyols, hydroxycarboxylic acids or polycarboxylic acids provide access, for example, to the necessary fat- and oil-based starting materials containing acid or anhydride groups. Fatty acids as hydrolysis products of the fats and oils containing unsaturated groups or OH functions may also be used for such reactions. Other reactions such as, for example, simultaneous or subsequent condensation or transesterification reactions can lead to an increase in the molecular weight of the COOH-terminated fat- and oil-based structural elements. The degree of oligomerization or rather the molecular weight and the nature of the starting materials should be selected according to aspects well known to the expert so that the resulting oligomers are readily processable.



Esters or partial esters with monohydric or polyhydric alcohols may be produced as derivatives of the fatty acids mentioned above. "Alcohols" are understood to be hydroxyl derivatives of aliphatic and alicyclic saturated, unsaturated and/or branched hydrocarbons. Both monohydric and dihydric alcohols or higher alcohols are suitable. Besides monohydric alcohols, these also include the low molecular weight hydroxyfunctional chain-extending or crosslinking agents known per se from polyurethane chemistry. Specific examples of low molecular weight types are methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, 2-ethyl hexanol, 2-octanol, ethylene glycol, propylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, 2,3-butylene glycol, hexamethylene diol, octamethylene diol, neopentyl glycol, 1,4-bis-hydroxymethyl cyclohexane, Guerbet alcohol, 2-methyl propane-1,3-diol, hexane-1,2,6-triol, glycerol, trimethylol propane, trimethylol ethane, pentaerythritol, sorbitol, formitol, methyl glycoside, butylene glycol, the reduced dimer and trimer fatty acids and higher polyethylene, polypropylene and polybutylene glycols. Monophenol glycol or alcohols derived from colophony resins, such as abietyl alcohol, may also be used for the esterification. The alcohols may even be replaced by OH-containing tertiary amines. The esterification with alcohols may also be carried out in the presence of other polycarboxylic acids for oligomerization. Examples of dicarboxylic acids are oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid, 1,11-undecanedioic acid, 1,12-dodecanedioic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid or dimer fatty acid. Adipic acid is preferably used. Other suitable derivatives are amides of the fatty acids mentioned above. They may be obtained by reaction with primary and secondary amines or polyamines, for example with monoethanolamine, diethanolamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine, ammonia, etc.

"Fatty alcohols" are understood to be compounds which contain one or more hydroxyl groups. The hydroxyl groups may be attached to saturated, unsaturated and/or branched alkyl groups containing more than 8 carbon



atoms. They may contain other groups, for example ether, ester, halogen, amide, amino, urea and urethane groups. Specific examples of the fatty alcohols according to the invention are ricinoleyl alcohol, erucic alcohol, 12-hydroxystearyl alcohol, caproic alcohol, caprylic alcohol, pelargonic alcohol, 5 capric alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, oleyl alcohol, erucyl alcohol, ricinoleic alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, arachidyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol. Symmetrical and asymmetrical ethers and esters with various mono- and polycarboxylic acids may be used as derivatives of the 10 fatty alcohols. Monocarboxylic acids are understood to be formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, oenanthic acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, undecanoic acid, lauric acid, tridecanoic acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, margaric acid, stearic acid, nonadecanoic acid, arachic acid, behenic acid, lignoceric 15 acid, cerotic acid and melissic acid. Polycarboxylic acids are, for example, oxalic acid, adipic acid, maleic acid, tartaric acid and citric acid. At the same time, the fatty acids described above may also be used as carboxylic acids. Esters of glycerol with fatty acids and their derivatives obtainable by epoxidation are preferably used. Examples of such derivatives are epoxy- 20 stearic acid methyl ester, epoxystearic acid-2-ethyl hexyl ester. Among the glycerides, the triglycerides, for example soybean oil epoxide, linseed oil epoxide, rapeseed oil epoxide, epoxidized sunflower oil, are preferred. Another preferred embodiment of the invention is characterized by the use of epoxidized triglycerides of unsaturated fatty acids ring-opened with nucleo- 25 philes. By nucleophiles are meant alcohols such as, for example, methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol or trimethylol propane or carboxylic acids such as, for example, acetic acid, dimer fatty acid, maleic acid, phthalic acid or a mixture of fatty acids containing 6 to 36 carbon atoms. The fatty alcohols may even be etherified, more particularly with the same or with other fatty 30 alcohols and also with other polyhydric alcohols, for example alkyl polyglycosides.



However, fats and oils (triglycerides) are best used in native form. In some cases, they may even be used after heat treatment and/or oxidation. The derivatives obtainable by epoxidation or by the addition of maleic anhydride may also be used. Specific examples are palm oil, peanut oil, rapeseed oil, cottonseed oil, soybean oil, castor oil, sunflower oil, linseed oil, stand oils, blown oils, epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil, rapeseed oil, coconut oil, palm kernel oil and tallows where the fatty compound is added to the fatty polymer and greater than 100 where it is present during a radical polymerization. These fatty compounds are particularly suitable for polyvinyl esters.

Mixtures of the fatty compounds mentioned above may of course also be added.

In the case of unsaturated fatty compounds, it is best to add siccatives in quantities of 1 to 5% by weight, based on the fatty compound. Specific examples are naphthenates, octoates, linoleate or resinates of Co, Mn, Pb or mixtures thereof.

The "binders" are the usual inorganic or organic substances, more particularly natural or synthetic polymers. Suitable inorganic binders are, for example, waterglass, cement, gypsum, anhydrite, magnesia or lime. These binders are distinguished by particularly high hardness and often by inadequate resistance to water. According to the invention, it can be of particular advantage in this regard to add the fatty compounds before or during the curing phase in order to improve elasticity and resistance to water.

Examples of natural polymers are starch, dextrin, casein, gluten and cellulose ethers.

The synthetic polymers have an average molecular weight in the range from 8,000 to 2,000,000, preferably in the range from 10,000 to 800,000 and more particularly in the range from 30,000 to 300,000. The polymers may also contain small quantities of monomers, for example < 20% and, more particularly, < 5% by weight, based on the polymer. They normally form the basis for hotmelt adhesives, plastisol, dispersion-based and solvent-based





adhesives. The polymers in question are polyurethanes, poly(meth)acrylates, polyvinyl esters, polystyrene, polybutadiene, polyamides, polyesters and polyvinyl chloride. Polystyrene and polycyanoacrylate are preferably not included.

5           The corresponding copolymers, for example polyvinyl ester/ethylene and polyacrylate/vinyl ester copolymers, may of course also be used. Preferred polymers are polyurethanes, polyacrylates containing 1 to 22 carbon atoms and more particularly 1 to 4 carbon atoms in the alcohol component and polyvinyl esters containing 1 to 22 and, more particularly, 1 to 10 carbon  
10          atoms in the acid component, for example vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl versate, vinyl laurate, vinyl stearate or ethyl, butyl and 2-ethyl hexyl acrylate. Polyvinyl acetate is particularly preferred. "Polyvinyl acetate" in the context of the invention also includes its copolymers, more particularly with ethylene, acrylates, acrylic acid, methacrylic acid and maleates, more  
15          particularly containing up to 8 carbon atoms in the alcohol component, vinyl chloride and crotonic acid. Specific comonomers of vinyl acetate are dibutyl and diethyl maleate, ethyl, butyl and 2-ethyl hexyl acrylate. Typical terpolymers are obtained from vinyl acetate and butyl acrylate/N-hydroxyethyl acrylamide, ethylene/vinyl chloride, vinyl laurate/vinyl chloride and  
20          ethylene/acrylamide. The acetate groups may even be partly saponified.

          The quantity of comonomers in PVAC, for example, may make up 0 to 30% by weight of the copolymer.

          The polymerization of vinyl esters is known and is described, for example, in **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, Ed. Mark,  
25          **Bikales, Overberger, Menges, 2nd Edition, 1989, Wiley, New York, Vol. 17, pages 406-409**. On an industrial scale, it is carried out above all in emulsion or suspension form.

          The physically setting polymers mentioned above may also contain reactive groups which react in particular with the moisture, light or oxygen  
30          present in the air. Specific examples are isocyanate and silane groups. They are present in a concentration of up to 10% by weight, based on the polym r.



In addition to the physically setting binders and physically/chemically setting binders, chemically setting polymers are also suitable. They may be produced by oxygen-induced after-polymerizations, for example in the case of highly unsaturated oils and fats, such as linseed oil and putty. Another possible method for their production is the moisture-induced reaction of, for example, NCO- or alkoxy silane-terminated polymers and polymer precursors. Finally, various one-component self-crosslinking systems which do not set with water or oxygen are also suitable. Examples of such systems are light-induced polymerizations, particularly of acrylates, the self-crosslinking of dispersions by ionic reactions after evaporation of the water or solvent and post-crosslinking through the reaction of aldehyde or keto groups. Known reactions of this type include, for example, crosslinking via polyvalent metal ions, for example  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Mg^{2+}$ , and post-crosslinking via diaziridines or aldehydes in the case of dispersions containing keto, aldehyde or hydroxyl groups.

The binder may be liquid, paste-like or solid at room temperature ( $20^{\circ}C$ ). In one particular embodiment, it is liquid and preferably in the form of an aqueous dispersion with a solids content of 20 to 85% by weight, preferably 35 to 80% by weight and more preferably 45 to 75% by weight.

The production of the binder according to the invention is extremely flexible. Thus, the solid can be added before, during or after production of the physically setting polymer providing it does not cause any problems. This could be expected in the case of cyanoacrylates for example.

The polymers, for example the polyacrylates and, in particular, the polyvinyl acetate, may be produced by various methods known in polymer chemistry, for example by bulk polymerization, by polymerization in a suitable solvent, for example toluene, or - preferably - in aqueous emulsion or suspension by emulsion or suspension polymerization processes known per se. In these processes, the monomers and fatty compounds are polymerized in water in the presence of an emulsifier or a protective colloid.

The polymerization may advantageously be carried out in the presence



of a protective colloid. Suitable protective colloids are hydrophilic polymers such as, for example, carboxymethyl cellulose or gum arabic. Polyvinyl alcohol may be used with particular advantage. In this context, polyvinyl alcohol is also understood to be a partly saponified polyvinyl acetate. The  
5 quantity in which the protective colloid is used may be within the usual limits for suspension polymerization, namely 0.5 to 10% by weight, based on monomers. Quantities of 1 to 3% by weight, based on monomers, are preferred.

The polymerization may be carried out by mixing the vinyl esters and  
10 other radical-polymerizable olefinic monomers, if any, with the fatty compounds and adding the resulting mixture to an aqueous solution of the protective colloid. This addition may advantageously be made continuously during the polymerization process, although the total quantity of monomers may also be batch-polymerized.

15 The solids content of the emulsions or suspensions of the binder according to the invention is between 20 and 75% by weight and preferably between 40 and 60% by weight.

Suitable initiators are organosoluble initiators, for example benzoyl peroxide, or water-soluble initiators, for example hydrogen peroxide or the  
20 alkali metal or ammonium salts of persulfates. So-called redox initiators may also be used. The quantity of initiator is in the usual range of 0.01 to 1% by weight, based on monomers. Quantities of 0.1 to 0.5% by weight are preferably used. The reaction temperatures may be between 20 and 95°C and the reaction times between 1 and 8 hours.

25 The fatty compound may be added during the polymerization reaction itself, although it is best added on completion of the polymerization reaction. The simplest way of preparing the binder according to the invention is to mix the fatty compound intensively with a dispersion of the polymer. This may be done, for example, in stirred units, high-speed stirrers or in a ball mill.  
30 However, the fatty compound may also be initially dispersed in the presence of binders and the two dispersions subsequently mixed. However, the fatty



compound may also be added to the molten physically setting polymer, optionally with heating.

Other additives may be added to the binder according to the application envisaged. These include, for example, waxes, fillers, pigments, dispersants, stabilizers, viscosity controllers, preservatives, solvents and resins. These additives are known as are the methods by which they are incorporated. The fatty compounds according to the invention may also be incorporated together with these additives. They may also be incorporated at a later stage.

The addition of the fatty compounds to the physically setting polymers in accordance with the invention provides for increased plasticity and reduced hardness. Surprisingly, the tendency towards exudation is also very low, at least up to additions of 20% by weight of the fatty compounds. In addition, the resistance of the bonds to water is also positively influenced. The wetting properties of the aqueous dispersion-based adhesives are also more favorable. By contrast, there is hardly any reduction in strength. In the case of wood-to-wood bonds, it is still the wood that fails, in part at least. The same also applies to prolonged storage at relatively high temperatures. Heat resistance is also remarkably high. Viscosity is reduced so that processability is improved.

By virtue of these properties, the binders according to the invention may be used as adhesives, adhesive sealing compounds and coating compositions, particularly where greater importance is attributed to an inexpensive formulation than to peak strength values. The binders according to the invention are particularly suitable for substrates differing in their elastic behavior or in their thermal expansion coefficient which is generally the case with various substrates. Suitable substrates are wood, paperboard, paper, wall coverings, such as wallpaper, cork, leather, felt, textiles, plastics (more particularly floor coverings of PVC, linoleum and polyolefins in the form of films or sheet-form textiles), mineral substrates, such as glass, quartz, slags, rock and ceramics, and metals.

The binders according to the invention are particularly suitable for the





production of dispersion-based adhesives, adhesive sticks, plastisols and hotmelt adhesives or hotmelt sealants or paste-form sealants, such as joint sealing compounds. The binders according to the invention may also be used for coating hard surfaces and also textiles and paper.

5 By virtue of these properties, the compositions according to the invention are suitable as binders for the production of adhesives, sealing compounds and coating compositions.

Specific examples of adhesives are hotmelt adhesives, solvent-based adhesives, dispersion-based adhesives, assembly adhesives, pressure-sensitive adhesives and contact adhesives and also redispersion powders, multipurpose adhesives and adhesive sticks. Substrates suitable for bonding  
10 with these adhesives are paper, paperboard, wood, textiles, wall coverings, tiles, labels, leather, rubber, plastics, glass, ceramics and metals. Suitable coatings are plastisols, dispersion paints and roof insulations. The sealing  
15 compounds may be used both in the construction industry and in the automotive industry. The composition according to the invention may also be added to hydraulic binders, for example cement or gypsum.

The invention is illustrated by the following Examples.

20

### Examples

I: Fatty compounds and polyvinyl acetate

#### A: Production of mixtures with polyvinyl acetates

25

The fatty compounds were incorporated in a commercial wood adhesive (Ponal®, 51% polyvinyl acetate dispersion, Henkel KGaA) by shaking for 30 minutes in a Red Devil shaking machine into which 50% by weight of glass beads had been introduced. In the Examples, all percentages are by weight, unless otherwise indicated. The composition is shown in Table

30

1.



**B: Properties of mixtures with polyvinyl acetates****a) Determination of tensile shear strength**

- 5 To determine tensile shear strength (TSS), the adhesive obtained was applied by a 1 mm toothed spatula to the narrow ends of the large wood surfaces of six 50x80x4 mm pieces of three-ply beech plywood. Two pieces of the plywood were then contacted with a 2 cm overlap on the narrow side, fixed with four clothes pegs and, after storage for 16 hours at room temperature, were tensile-tested in a Zwick machine at a traction rate of 15 mm per minute. The composition of the adhesives and the bonding results
- 10 are shown in Table 1.



Table 1:

Modified Dispersion-Based Adhesives and Tensile Shear Strength of Wood-to-Wood Bonds

5	Ex.	Modification	TSS	Fracture Pattern
		with	[N/mm <sup>2</sup> ]	
10	C	-	7.7	Wood fracture
	1	10% Beef tallow	7.2	Wood fracture
	2	10% Sunflower oil	6.7	Partial wood fracture
	3	10% Linseed oil	6.8	Partial wood fracture
	4	30% Beef Tallow	5.6	Partial wood fracture
	5	10% Deep-frying fat *)	7.3	Wood fracture
	6	30% Deep-frying fat*)	4.0	Adhesive failure

15    \*)    The deep-frying fat was obtained from the Rau company under the name "Fritürenfett, halbflüssig".

Tensile shear strength was remeasured after storage for 10 days at 50°C.

20

Table 2

Tensile Shear Strength After Storage at 50°C

25	Ex.	Modification	TSS	Fracture Pattern
		with	[N/mm <sup>2</sup> ]	
	5	10% Deep-frying fat	9.9	Wood fracture
	6	30% Deep-frying fat	6.9	Partial wood fracture



## b) Determination of heat resistance

To determine heat resistance, holed solid 25x100x4 mm pieces of beech plywood of the type described above were bonded with an overlap of 25x25 mm. After drying for 16 hours at room temperature, the bonds were  
5 heated from 50 to 200°C over a period of 5 hours under a load of 1,350 g and left at that temperature for 20 minutes. All the bonds withstood the load applied.

## c) Exudation tendency in paper-to-paper bonds

10 To determine the tendency of the fats added to exude, uncoated white writing paper was thinly coated with adhesive on one side and stuck to a second layer of paper with manual smoothing.

The strike-through of the fats present in the adhesive was optically evaluated in counter light up to a total storage time of four weeks. Additions  
15 of up to 10% by weight of sunflower oil, deep-frying fat, beef tallow or paint-quality linseed oil did not produce any optical effects. Additions of 20% by weight or more of fats produced greasy stains. The picture obtained after a storage time of 16 hours did not change thereafter.

## 20 d) Determination of hardness

Mixture 5 and Ponal wood adhesive were applied to glass plates by a stainless-steel coating knife (gap width 250 µm) to form an approximately 45 µm thick film (as measured with a Erichsen film thickness measuring instrument). The König pendulum hardness was determined after 6, 24 and  
25 336 h. It was found that, after drying, a lasting reduction in hardness was achieved through the addition of fat.





Tabl 3

Pendulum Hardness in Dependence Upon the Addition of Fat

5	Example	Pendulum Hardness [secs.] After a Drying Time of		
		6 h	24 h	14 d
	1	9.8	7	8.4
	5	16	15.4	12.6

10 A: Addition of the fatty compound to the monomer dispersion

## Example 7

a) Production of a polyvinyl acetate/soybean oil epoxide/linseed oil dispersion

15 199.7 g of water were introduced into a four-necked flask equipped with two dropping funnels, a reflux condenser, stirrer and thermometer and 17.8 g of Mowiol® 18/88 (88 mole-%-saponified polyvinyl acetate available from Hoechst AG) were dissolved therein at 80°C. A mixture of 140 g of vinyl acetate, 40 g of paint-quality linseed oil and 20 g of soybean oil epoxide with  
20 an epoxide oxygen content of 6.41% was introduced into one dropping funnel. A solution of 0.4 g of ammonium peroxodisulfate in 30 g of water was introduced into the second dropping funnel. Polymerization was initiated by allowing 11.1 ml of the ammonium persulfate solution to drain into the flask and beginning the continuous addition of the mixture of vinyl acetate and fatty  
25 compounds. The addition was controlled in such a way that the total quantity was added in about 4 h. The remaining ammonium peroxodisulfate solution was also introduced continuously over the same period. After all the vinyl acetate monomer had reacted off, the dispersion was cooled to room temperature and placed in a container. The dispersion remained stable for 6  
30 months. Films produced from the dispersion were flexible and elastic.



D termination of the free fat content:

16.0% of the quantity of linseed oil/soybean oil epoxide introduced could be extracted by the method described in Example 1.

5      b)      Determination of bond strength

Two beechwood test specimens were uniformly knife-coated with the dispersion over an area of 15 mm<sup>2</sup>. The two test specimens were fitted together with the coated areas facing one another and fixed with clips. After storage for 7 days in a standard conditioning atmosphere, the bond was  
10      tested for tensile shear strength. The test specimen failed through wood fracture under a force of 6,000 N/cm<sup>2</sup>.

II:      Fatty compound and polyacrylate

Fatty compounds also show excellent plasticizing effects in poly-  
15      acrylates.

A:      Swelling effect

Films of homopolybutyl acrylate were immersed in the test substances for 24 hours at room temperature (20°C) and at 60°C. The swelling of the  
20      homopolymer is expressed in %, 100% representing the starting volume. The following results show that oleochemical esters are similar in their swelling power to the plasticizers a), b) and c) recommended for acrylate dispersions:



Ex.	Test Substance	20°C	60°C
5	a) Paraplex WP 1	120	
	b) Plastilit 3060	113	
	c) Butyl benzyl phthalate	100	133
	d) Erucic acid methyl ester	187	
	e) Reaction product of epoxystearic acid methyl ester with glycol (2:1)	100	133
10	f) Coco-2-ethyl hexyl ester	100	147

#### B: Glass temperature (TG)

85 Parts by weight of a dispersion of homopolybutyl acrylate are heated to 60°C and mixed for 30 minutes with 15 parts by weight of various test substances. The mixture is then cooled to 20°C. A film is then prepared from the mixture in a heating cabinet at 40°C. The glass transition temperature (TG) of the polymer film was determined as follows: measuring cell DSC 910 with DuPont 2100, AL crucible with cover, 3 l/h N<sub>2</sub>, 20 K/min. The following results show that fatty acid esters reduce the glass transition temperature to at least the same extent as butyl benzyl phthalate:

Ex.	Test Substance	FC	Visc.	TG
25	0 -	60	100	-41°C
	1 Butyl benzyl phthalate	68.7	650	-54°C
	2 Plastilit 3060	Dispersion coagulates!		
	3 Rapeseed oil fatty acid methyl ester	66.5	370	-62°C
	4 Epoxystearic acid methyl ester	67.8	700	-71°C
30				

The fat concentration (FC) was determined as follows: 5 to 10 g of the sample were heated for 2 hours at 120-130°C in an aluminium dish and then reweighed. Viscosity (visc.) was determined as follows: Brookfield RVT



(20°C).

C: Bonding tests

5 Bonding tests were carried out as described in I.B. The results obtained there were confirmed. More specifically, the following results were obtained:

Ex.	Tack mm	Elongation %	Exudation
10 0	40	900	No
1	22	1558	No
3	19	1670	No
15 4	16	1740	No

20 Breaking elongation (elongation) was determined under the following conditions: Instron 4302, series IX automatic materials testing system, sample width 5 mm, sample thickness 1 mm, sample length 15 mm, traction rate 200 mm/minute.

The compatibility of the components (exudation) was determined as follows: the films were stored between silicone paper at 60°C and evaluated in regard to staining of the paper after 3 weeks.

25 Tack was determined as follows: a steel ball (diameter 20 mm, weight 32.25 g) rolled down a ramp (height 26 mm; length 115 mm) onto a film of the composition according to the invention. The distance travelled by the steel ball on the polymer film was measured (in mm).





**CLAIMS**

1. Physically and/or chemically setting binders, characterized by a content of fatty compounds.
2. Binders as claimed in claim 1, characterized by a content of 0.5 to 60%  
5 by weight, preferably 10 to 50% by weight and more preferably 15 to 40% by weight of fatty compounds, based on the binder as a whole.
3. Binders as claimed in claim 1 or 2, characterized by esters of fatty acids or fatty alcohols, more particularly triglycerides of higher fatty acids and preferably natural fats and oils as the fatty compounds.
- 10 4. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that they are based on a physically and/or chemically setting polymer with a molecular weight of 8,000 to 2,000,000, preferably 10,000 to 800,000 and more preferably 30,000 to 300,000.
5. Binders as claimed in at least one of the preceding claims,  
15 characterized by a physically and/or chemically setting polymer - prepared by polyaddition, polycondensation or polymerization - from the following group: polyurethanes, polyamides, polyesters, poly(meth)acrylates, polyvinyl esters and polyvinyl chloride, preferably at least one polymer from the group of polyurethanes, poly(meth)acrylates and polyvinyl esters, more especially  
20 polyvinyl acetate, including the corresponding copolymers, especially the terpolymers, with a predominant content of the particular monomer.
6. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the polymer sets chemically, for example through isocyanate groups and double bonds, hydroxyl, keto, aldehyde, carboxyl,  
25 alkoxysilane, amine and epoxide groups.
7. Binders as claimed in at least one of claims 1 to 4, characterized in that they are based on inorganic materials, for example waterglass, cement, gypsum, anhydride, magnesium binders and lime.
8. Binders as claimed in at least one of the preceding claims,  
30 characterized in that they are liquid at 20°C and, in particular, are in the form of an aqueous dispersion with a solids content of 20 to 85% by weight,



preferably 35 to 80% by weight and more preferably 45 to 75% by weight.

9. A process for the production of the binder claimed in at least one of claims 1 to 8, characterized in that the fatty compound is added to the binder before, during or after its production, more particularly after its production.

5 10. The use of the binders claimed in at least one of claims 1 to 8 for bonding, coating and sealing.

11. The use claimed in claim 10, characterized by the bonding, coating and sealing of wood, paperboard, paper, wall coverings, such as wallpaper, cork, leather, felt, textiles, plastics (more particularly floor coverings of PVC, linoleum and polyolefins in the form of films or sheet-form textiles), mineral  
10 substrates, such as glass, quartz, slags, rock and ceramics, and metals, more particularly with different elastic behavior or different thermal expansion coefficients of the substrates.

-----

